

REDUCED ENVIRONMENTAL LOAD TYPE LUBRICATING OIL COMPOSITION

Patent number: JP2002212579
Publication date: 2002-07-31
Inventor: FUJIZU TAKASHI
Applicant: SHOWA SHELL SEKIYU
Classification:
- International: **C10M125/10; C10M129/54; C10M137/10; C10M159/22; C10M125/00; C10M129/00; C10M137/00; C10M159/00; (IPC1-7): C10M159/22; C10M125/10; C10M129/54; C10M137/10; C10N10/04; C10N20/00; C10N30/00; C10N30/04; C10N30/06; C10N30/08; C10N40/25**
- european:
Application number: JP20010005552 20010112
Priority number(s): JP20010005552 20010112

Report a data error here

Abstract of JP2002212579

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an environmentally friendly lubricating oil composition significantly improving performances of heat resistance and cleaning ability under a condition continuously driven for a long time and reduced in amounts of chlorine compounds and sulfur compounds in the composition. **SOLUTION:** This lubricating oil composition is characterized by comprising 0.1-50 mass% of an alkaline earth metal salt of alkylsalicylate and having <=10 ppm of chlorine content therein measured by test method of ASTM D 6443.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-212579

(P2002-212579A)

(43)公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51)Int.Cl.⁷
C 10 M 159/22
125/10
129/54
137/10
// C 10 N 10:04

識別記号

F I
C 10 M 159/22
125/10
129/54
137/10
C 10 N 10:04

データコード(参考)
4 H 1 0 4

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-5552(P2001-5552)

(71)出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社
東京都港区台場二丁目3番2号

(22)出願日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(72)発明者 藤津 貴
東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェ
ル石油株式会社内

(74)代理人 100094466
弁理士 友松 英爾 (外1名)
Fターム(参考) 4H104 AA13C BB24C BH07C DB06C
EA21Z FA02 LA02 LA03
LA04 LA20 PA41

(54)【発明の名称】 環境負荷低減型の潤滑油組成物

(57)【要約】

【課題】 長時間連続運転されたる条件で、耐熱性、清浄性の性能を大幅に向上させ、組成物中の塩素化合物及び硫黄化合物を低減した、環境にやさしい潤滑油組成物の提供。

【解決手段】 アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩0.1~50質量%を含有し、かつ潤滑油組成物中の塩素含有量 (ASTM D 6443試験方法で測定した) が10 ppm以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩0.1～50質量%を含有し、かつ潤滑油組成物中の塩素含有量(ASTM D 6443試験方法で測定した)が10ppm以下であることを特徴とする潤滑油組成物。

【請求項2】 潤滑油組成物中の硫黄含有量(ASTM D 5185記載の方法で測定)が0.65質量%以下である請求項1記載の潤滑油組成物。

【請求項3】 硫酸灰分量(JIS K 2272による)が異なる2種類以上のアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩を用い、硫酸灰分量が10質量%以下のアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩が、全アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩中の50%以上を占めるようにした請求項1または2記載の潤滑油組成物。

【請求項4】 ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する請求項1～3いずれか記載の潤滑油組成物。

【請求項5】 前記アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩がアルキルサリシレートカルシウム塩である請求項1～4いずれか記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、長時間連続運転される条件で、耐熱性、清浄性の性能を大幅に向上させ、組成物中の塩素化合物及び硫黄化合物を低減した、環境にやさしい潤滑油組成物に関する。

【0002】 本発明は、組成物中の塩素化合物及び硫黄化合物の含有量を抑制した潤滑油組成物に関するもので、エンジンの排出ガス中から、これらの化合物や酸化物を抑制できると共に、長時間連続運転条件下で優れた清浄性を長期に渡り維持する潤滑油組成物に関するものであり、船舶用内燃機関、陸用内燃機関の全てに適用可能な潤滑油組成物であるが、特には船舶用内燃機関用に適した潤滑油組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】 陸用内燃機関を起因とする排出ガス規制が厳しく規制されてきているが、これまで、船舶からの大気汚染は、港湾や沿岸地域を除けば人間が生活する陸域から離れているために、あまり問題にされていなかった。しかし近年、森林や湖沼を破壊する酸性雨の問題や地球温暖化問題に対して地球規模で取り組まなければならぬ重大な課題になり、船舶からの大気汚染物質についても無視できなくなってきた。このため1990年頃より国際連合の専門機関の1つである国際海事機関(IMO: International Maritime Organization)の海洋環境保護委員会において、審議されてきた船舶からの大気汚染防止について「MARPOL 73/78条約(1973年の船舶による汚染の防止のための国際条約に関する1978年の議定書)」新付属書が、1997年9月に開催され

た締約国国議で採択された。規制の内容は、NOxについては、排出量が規制値以下となるような機関を製造し、定期的な検査で確認すること、また、SOxについては、燃料油に含まれる硫黄分を規制することとなっている。

【0004】 船舶では主推進機関のほとんどがディーゼルエンジンである。船舶用ディーゼルエンジン燃料である軽油、重油には多量の硫黄分が含まれており、燃焼に伴い排出される排気ガス中には硫黄酸化物(SOx)が含まれる。またディーゼルエンジンからは空気中の窒素が燃焼によって窒素酸化物(NOx)になり、排気ガスとなって排出される。硫黄酸化物、窒素酸化物の両者とともに、酸性雨の原因物質であり、減らしていかねばならない。

【0005】 排気ガス中には硫黄酸化物とともに水も含まれ、これらが反応して硫酸を生成する。生成した硫酸の一部はエンジン油にふくまれる結果となり、エンジン内部の部材を腐食して、摩耗することとなる。そのため現状では塩基性を有する金属系清浄分散剤を比較的に多量に添加し、この硫酸を中和している。

【0006】 また排気ガス中に含まれる粒子状物質(PM)による環境汚染問題が深刻になっている。米国環境保護庁はRoger. O. McClellanとFrederic. J. Miller両博士の調査研究に基づき、PM2.5と総称される2.5μm以下の粒径のPMが人体に有害であると発表している。PMは燃料中の硫黄分に起因する硫酸塩、煤及び燃料と潤滑油の未燃分である可溶性有機成分(SOF)からなる。このうち全PMに対するSOF成分の割合は30～40%といわれている。SOF成分を酸化させて低減させるSOF酸化触媒や、PMをフィルタートラップして低減させるDPF等、最近は排出ガス浄化を目的に、これら後処理装置が陸用ディーゼルエンジンに搭載されつつある。

【0007】 しかしながらエンジン油に硫黄、塩素を含んだ基油や添加剤を比較的多く添加すると、エンジン油は一部分が燃焼室内で燃料と共に燃焼するために、エンジン油に起因する硫黄酸化物、塩素化合物が多量に排気ガス中に含まれることとなる。これら硫黄酸化物が後処理装置の働きを阻害したり、そのまま放出され大気汚染に影響を与えるなど、環境上好ましくない。ただしここれまでの所、潤滑油中の硫黄分や塩素分を起因とする化合物が大気中に放出された際の影響度についてはまだ未知な部分が多いが、今後の大きな問題に発展しかねない。近年になり船舶用エンジン油組成物の発明として、特開平10-121081号、特開平10-121082号公報があるが、硫黄分を多く含む過塩基性アルカリ土類金属フェネートが配合されており、また塩素を含む添加剤については議論されていない。同様の技術として特開平10-279980号、特開平10-287893号公報があるが、硫黄を含む硫黄含有酸化防止剤が配合されてお

り、塩素を含む添加剤についての議論は無い。エンジン油の一部は燃焼室内で燃料と共に燃焼し、あるいはエンジン油それ自身のまま排気ガスとともに大気中に放出される。その際、硫黄酸化物や塩素化合物が排気ガスに含まれることになり、今後は少しでも環境への負荷を減らすことが大切である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、長時間連続運転される条件で、耐熱性、清浄性の性能を大幅に向上させ、組成物中の塩素化合物及び硫黄化合物を低減した、環境にやさしい潤滑油組成物を提供する点にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決した潤滑油組成物を製造するための基盤となる配合処方を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、硫黄化合物及び塩素化合物を極力使用することなく、実際のエンジン運転条件下で、特定のサリシレート系清浄剤と特定の基油組成との組み合わせによる内燃機関用潤滑油組成物（配合処方）により、高温下においても優れた清浄性を長期に渡り有する潤滑油を提供することが可能となることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明の第一は、アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩0.1～50質量%を含有し、かつ潤滑油組成物中の塩素含有量（ASTM D 6443試験方法で測定した）が10ppm以下であることを特徴とする潤滑油組成物に関する。

【0011】本発明の第二は、潤滑油組成物中の硫黄含有量（ASTM D 5185では硫黄含有量0.09～0.60%の範囲のものも対象にしているが、本発明では0.60%をこえるものも測定の対象としてASTM D 5185に記載の方法で測定している）が0.65質量%以下である請求項1記載の潤滑油組成物に関する。

【0012】

本発明の第三は、硫酸灰分量（JIS K 2272による）が異なる2種類以上のアルキルサリ

シレートアルカリ土類金属塩を用い、硫酸灰分量が10質量%以下のアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩が、全アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩中の50%以上を占めるようにした請求項1または2記載の潤滑油組成物に関する。

【0013】本発明の第四は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含有する請求項1～3いずれか記載の潤滑油組成物に関する。

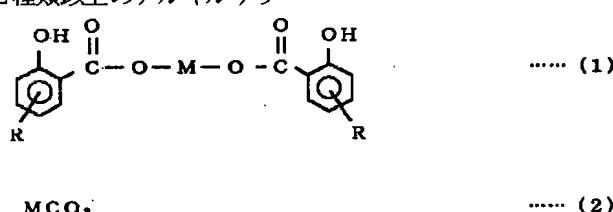
【0014】本発明の第五は、前記アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩がアルキルサリシレートカルシウム塩である請求項1～4いずれか記載の潤滑油組成物に関する。

【0015】

【発明実施の形態】本発明の潤滑油組成物に用いられるアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩は、シェルグループが所有している日本国特許第1271215号、第1031507号に示すように、芳香族カルボン酸と原子番号12～56の間の周期律表第II族金属との油溶性塩基性塩で、全塩基価が12mg KOH/g以上に包括されるものである。またアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩それ自体の全塩基価が50～400mg KOH/gのものが本発明の潤滑油組成物用添加剤として好ましい。とくにアルカリ土類金属塩がカルシウムやマグネシウムであることが好ましい。アルキルサリシレートマグネシウム塩は特開2000-63876号公報にあるように、アルキルサリシレートマグネシウム塩とアルキルサリシレートカルシウム塩を混合配合しても、アルキルサリシレートカルシウム塩のみの配合時と同様に優れた清浄性能を有していることが分かっており、性能を損なわない範囲でアルキルサリシレートカルシウム塩と併用してすぐれた効果を奏する。

【0016】本発明におけるアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩とは、下記式に示す有機化合物（1）と無機化合物（2）および（3）の混合体である。

【化1】



..... (1)

..... (2)

..... (3)

【0017】前記式中、Rはアルキル基であるが、平均アルキル鎖長が、炭素数10～35であることが好ましい。平均アルキル鎖長が炭素数10以下の短い鎖長であると油中分散性が低下し清浄性が劣り、また、炭素数35よりも長い鎖長であると、酸中和性能が劣る。また、無機化合物が安定的に潤滑油中に分散し、かつ、酸化劣

化によって潤滑油中にできた酸性物質を中和する性能をいかんなく発揮するうえで、有機化合物のアルキル基の鎖長は重要な役割を担っている。前記式（1）、（2）および（3）中のMは、アルカリ土類金属であり、カルシウム、マグネシウム、バリウムが好ましく、とくにカルシウムが好ましい。前記式（1）で示される有機化合

物であるアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩は、前記式(2)および(3)で示される無機化合物よりも核を取り囲む様な形で存在している様が好ましい。

【0018】本発明の潤滑油組成物においては、耐摩耗剤としてジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)の添加が好ましい。ZnDTPの添加はエンジンの摩耗を防止すると同時に潤滑油の酸化も防止することができる。ZnDTPのアルキル基は特に制限されないが、通常、炭素数3~12が好ましい。また、そのアルキル基は第2級アルキル基(Sec-ZnDTP)及び又は第1級アルキル基(Prim-ZnDTP)及び又はアリール基(Aryl-ZnDTP)が配合されていることが好ましい。通常0.3~5重量%であり、好ましくは1~2重量%である。ただしエンジン部品に対する耐摩耗性能が要求されない用途の場合には、耐摩耗剤を潤滑油組成物中に添加する必要は無い。

【0019】本発明において用いられているアルキルサリシレートアルカリ土類金属塩の配合量は、最終製品となる内燃機用潤滑油100質量%として、その配合量は1~50質量%、好ましくは2~45質量%の割合とする。またJIS K 2272で規定される潤滑油組成物の硫酸灰分量が0.1~10質量%、好ましくは0.2~9質量%になるように調整して、これらのサリシレート金属塩の配合量を決定することが好ましい。

【0020】硫酸灰分量は潤滑油中に含まれる金属系清浄剤添加剤(アルキルサリシレートカルシウム塩など)の量を示すものであり、試料を燃やして生じた炭化残留物に硫酸を加えて、硫酸塩として定量表示した灰分(試験法:JIS K 2272)のことである。一般的に硫酸灰分が多いとホットチューブ試験に代表される高温清浄性試験では良い結果が得られると言われている(必然的に金属系清浄剤の添加量が多くなるため)。

【0021】また、硫黄含有量は、主として基油や耐摩耗剤に基因するものである。ただし、金属系清浄剤のなかにはその構造式中に硫黄を含むものもあり、たとえば、アルキルスルフォネートカルシウム塩(明細書中の金属系清浄剤C)やアルキルフィネートカルシウム塩(明細書中の金属系清浄剤D)は硫黄を含んでいるが、本発明で用いる前記アルキルサリシレートアルカリ土類金属塩は実質的に硫黄を含んでいない。

【0022】無灰系分散剤は、通常0.1~20質量%の割合で配合し、その種類としては、シェルグループが所有している日本国特許第1367796号、第1667140号、第1302811号、第1743435号に示されるポリアルケニルこはく酸イミド、ポリアルケニルこはく酸エステルなどが挙げられる。窒素含有量1.6%未満含有のポリアルケニルこはく酸イミド、ポリアルケニルこはく酸エステルを用いることが好ましい。それは窒素含有量が低い無灰系分散剤の方が、性能的に好ましいからである。現に、過去において窒素量含

有量の高い無灰系分散剤がディーゼルエンジン向けには良いと一般的に言われ使用され続けていたが、近年は特に窒素含有量は低くても優れた清浄性能を有する無灰系分散剤も市販されはじめた。なおポリアルケニルこはく酸イミドは、アルケニル無水こはく酸、あるいはアルケニル無水こはく酸とポリアミンとの反応で得られる。潤滑油組成物中の窒素含有量が0.01%以上となるよう処方されるのが好ましいが、最大でも0.3%以下にすることが好ましい。少なくとも0.01%は含まれていないと、潤滑油中に混入してくるススや発生したスラッジを安定した分散状態に保てない場合が生じる。

【0023】酸化防止剤としては、例えば2,6-ジテーブチルフェノール、4,4'-メチレンビス-(2,6-ジテーブチルフェノール)等のフェノール系酸化防止剤や、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキル化- α -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤等が挙げられ、これらは0.01~2質量%の割合で使用することができる。

【0024】本発明の潤滑油組成物には、所望によりその他の各種添加剤を適量加えることも有効である。その他の添加剤として、目的に応じて、流動点降下剤、消泡剤、防錆剤、抗乳化剤(エマルジョンを破壊して2液相に分離するために用いるもの)、金属不活性化剤、粘度指数向上剤を使用することもある。流動点降下剤としては、日本国特許第1195542号、第1264056号に記載されているポリメタクリレート系などが使用される。消泡剤として、シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエーテル、ジメチルポリシクロヘキサン、ポリアクリレートなどが使用される。防錆剤としては、石油スルフォネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルこはく酸またはそのエステル誘導体、多価アルコールエステル、ベンゾトリアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物などが使用される。抗乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤などが使用される。金属不活性化剤として、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、メルカプトベンゾチアゾール、チアジアゾールまたはその誘導体、ベンゾイミダゾールまたはその誘導体、プロピオニトリルまたはその誘導体などが使用される。また粘度指数向上剤としては、内燃機関用潤滑油組成物100重量部に対して、0.01~20重量部配合される。粘度指数向上剤としては、例えばシェルグループが所有している日本国特許第954077号、第1031507号、第1468752号、第1764494号、第1751082号に記載されているスチレン- β タジエン共重合体、スチレン

－イソブレン星状共重合体、ポリメタクリレート系、エチレン－プロピレン共重合体などが挙げられ、これらは全量に対して1～20質量%の割合で使用される。またこれらのものに窒素原子や酸素原子を分子中に含んだ極性モノマーを共重合させた分散型粘度指数向上剤についても同じように使用することができる。

【0025】本発明の潤滑油組成物が優れた清浄性及び耐熱性を有する理由のひとつとして、硫酸イオンの生成を抑制する潤滑油組成の処方技術にある。一般的に知られている様に、潤滑油中に生成する硫酸イオンは、燃料中に含まれる硫黄化合物の燃焼や内燃機関潤滑油組成物に含まれる硫黄元素を含む添加剤の劣化によって発生することが考えられる。本発明の主要な潤滑油組成物であるアルキルサリシレート金属塩は、この硫酸イオンの発生となる硫黄元素を化合物中に含まず、硫酸イオン生成を抑制できる配合処方であるため添加剤自身の分解を抑制し、添加剤自身の働きを助長できると考えられ、清浄性及び酸中和能力を高めることが可能になっている。本発明の潤滑油組成物は、船用ディーゼル機関のみならず、陸用自動車エンジンや、ガス燃料を使用するエンジン用の潤滑油としても優れた性能を発揮する。特に現在、陸用自動車エンジン油の使用済み潤滑油を燃料として一般的に再利用している側面からも、硫黄や塩素化合物を極力含まないことは、環境保護の点で非常に重要な要素となる。

【0026】本発明の潤滑油組成物は、燃焼時に発生する亜硫酸等の酸性成分を速やかに中和する能力と燃焼残さ物を分散させ、エンジン内の燃焼室内にあるピストンライナーやピストンリンググループへの堆積を防止し清浄に保つ能力に長けた、環境負荷低減型の内燃機関用潤滑油組成物である。

【0027】

【実施例】以下本発明について、実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。表1に示す組成を有する各エンジン油組成物を調製し、これらの性能評価試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0028】<ホットチューブ試験>ホットチューブテスト試験装置（コマツエンジニアリング株式会社製）を用いて、供試油の耐熱性、清浄性を評価した。本装置は、エンジン油の高温清浄性をガラス試験管のラッカー濃度で評価する。試験方法については、J P I-5 S-55-99（エンジン油－ホットチューブ試験方法）に定められている手順に従って、A法（評点法）で評価を行った。清浄性についての結果は試験法に規定されている様に、0点（真っ黒な場合）を最悪とし、10点（無色透明な場合）を最良として判断する。

【0029】全ての試験油の基油組成は、標準的なエンジン油の組成を基本とした。高温下での清浄性能と深く関係のある全塩基価の値は、各試料油とも40mg KO

H/gになるように配合された。実施例中及び比較例中の基油A～Cは、以下の種類及び性状を有するものである。

【0030】基油A：100°C動粘度は17.6 mm²/s、40°C動粘度が138.0 mm²/s、粘度指数140、流動点-27°C、引火点300°C、蒸発損失量1重量%という性状を有しているペンタエリスリトールヒンダードエステル系のポリオールエステル化合物の合成基油を用いた。

【0031】基油B：100°C動粘度が8.15 mm²/s、40°C動粘度が47.9 mm²/s、粘度指数144、流動点-20°C、引火点260°C、という高粘度指数基油を用いた。

【0032】なお、高粘度指数基油としては、溶剤脱蠟によって分離される素蠟（スラックワックス）を原料として、これを触媒の存在下に水添分解（接触分解）して直鎖パラフィンを分枝パラフィンに異性化することにより得られる粘度指数130以上（典型的には140～155）を有する潤滑油基油、もしくは、天然ガス（メタン等）のガス化プロセス（部分酸化）によって得られる水素と一酸化炭素を原料としてフィッシャートロプシュ重合にて重質直鎖パラフィンとし、これを前述と同様の接触分解異性化することで得られる粘度指数130以上（典型的には140～155）を有する潤滑油基油が挙げられるが、ここで用いられる基油は、どちらかに限定されるものではない。

【0033】基油C：溶剤精製基油または水添精製基油の単独あるいは混合物の硫黄分を0.40質量%を含んでいる鉱油基油である。基油粘度がSAE（アメリカ自動車技術者協会）40グレードになるように調合されたものを用いた。なお、SAE 40グレードは100°Cにおける動粘度が12.5～16.3 mm²/sの粘度範囲のものである。

【0034】本発明に使用する基油の性状は100°Cにおける動粘度が2～80 mm²/s、好ましくは4～50 mm²/sである。ここで100°Cにおける動粘度が2 mm²/s未満では、潤滑性が低下して耐焼き付き性が劣り、また80 mm²/s以上ではエンジン内部における粘性による抵抗が大きくなり、燃費効率等の低下の観点から好ましくない。

【0035】本発明で使用する基油の粘度指数については75以上、好ましくは80以上である。粘度指数が75未満では、低温における始動性、また、高温における粘度低下による潤滑性の悪化から、本目的の内燃機関用潤滑油組成物の基油としては好ましくない。

【0036】全ての試験油の添加剤組成は、標準的な船用潤滑油の添加剤組成を基本とした。すなわち金属系清浄剤、無灰系分散剤、消泡剤等を配合している。

【0037】特に金属系清浄剤については、アルキルサリシレートカルシウム塩、アルキルスルフォネートカル

シウム塩、アルキルフィネートカルシウム塩を使用した。実施例中の金属系清浄剤A～Dの添加剤は、以下の性状を有するものである。

金属系清浄剤A（アルキルサリシレートカルシウム塩）：全塩基価（塩酸法）160mgKOH/g、全塩基価（過塩素酸法）170mgKOH/g、硫酸灰分20.4%

金属系清浄剤B（アルキルサリシレートカルシウム塩）：全塩基価（塩酸法）69mgKOH/g、全塩基価（過塩素酸法）70mgKOH/g、硫酸灰分8.6質量%

金属系清浄剤C（アルキルスルフォネートカルシウム塩）：全塩基価（塩酸法）292mgKOH/g、全塩基価（過塩素酸法）300mgKOH/g、硫酸灰分4

0.8質量%

金属系清浄剤D（アルキルフィネートカルシウム塩）：全塩基価（塩酸法）250mgKOH/g、全塩基価（過塩素酸法）254mgKOH/g、硫酸灰分30.9質量%

【0038】耐摩耗剤としてのジアルキルジチオリン酸亜鉛は、アルコール残基が1級で主成分が炭素数4～6の1級アルコール残基を主成分とした市販品である。1級を主成分とするジアルキルジチオリン酸亜鉛は、熱安定性に優れている利点から船舶用潤滑油組成物中に耐摩耗剤として好まれて用いられるが、特に1級を主成分として限定するものでは無い。

【0039】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
配合量 (質量%)	金属系清浄剤A	24.0	12.0	12.0	12.0			
	金属系清浄剤B		30.0	30.0	30.0			
	金属系清浄剤C					14.0		
	金属系清浄剤D						15.7	
	耐摩耗剤				+1.0			
	基油A			46.5	46.5			
	基油B			12.0	12.0			
代表性状	基油C	75.5	57.5			86.5	83.8	
	その他の添加剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硫酸灰分量、質量%	4.9	5.0	6.0	5.2	5.7	4.9	4.8
	硫酸灰分量(うち清浄剤由来)、質量%	4.9	5.0	6.0	5.0	5.7	4.9	不明
	全塩基価(過塩素酸法)、mgKOH/g	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	カルシウム含有量、質量%	1.5	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5	1.6
	塩素含有量、ppm	<5	<5	<5	<5	31	26	35
結果	硫黄含有量、質量%	0.62	0.63	0.23	0.46	0.86	1.32	0.90
	リン含有量、質量%	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.05
	動粘度100°C	13.89	14.20	14.02	14.10	14.02	13.90	13.90
	ホットチューブ試験 評点(310°C)	8.5	9.0	9.5	9.5	0.0	6.5	6.0

【0040】実施例1と比較例1及び比較例2を比較すると、同じ基油Cを用いた処方において、アルキルサリシレートカルシウム塩がアルキルスルフォネートカルシウム塩やアルキルフィネートカルシウムよりも優れた清浄性能力をもっていることがわかる。その際の塩素含有量を比べてみると、塩素含有量の少ないものが清浄性能力に優れていることが分かる。実施例1及び実施例2と比較例3を比べてみても、明らかに塩素含有量の少ないものの方が優れている。アルキルサリシレートカルシウム塩を含有し、かつ塩素含有量の低いものの方が優れた清浄性を有する。なお、表中における代表性状とは当然各実施例および比較例の潤滑油組成物の性状を示すものである。表中の全塩基価は、各添加剤の配合割合を調整して40mgKOH/gにそろえたものである。全塩基価の値を揃えた理由であるが、全塩基価が高い油は硫酸灰分も高くなり、高温清浄性能が高い。そのため、商品

として販売する時に、この全塩基価の値がその商品価値を決定していると言っても過言ではない。特に船舶用エンジンオイルのビジネスにおいてはこの全塩基価の値が、その潤滑油の性能を予測する上で、非常に重要視されている位である。そこで全塩基価の値を一定にして、全塩基価が例え同一値であったとしても、その他の配合条件が異なれば、大きく性能差が現れることを示すものである。

【0041】実施例3は、実施例1と同じ金属系清浄剤のアルキルサリシレートカルシウム塩の組み合わせを用いていても、硫黄分を含まない合成基油との配合系では、性能差が顕著に現れることが分かる。実施例3と実施例4を比べてみると、耐摩耗剤が1%添加される程度の硫黄分（耐摩耗剤に起因する）が含まれる程度では、何ら高温下における性能に影響は与えないことがわかる。必要に応じて耐摩耗剤の添加は可能であると言える

が、無い方が好ましい。以上のことから、潤滑油組成物中の硫黄分が少ない配合系で、かつアルキルサリシレートカルシウム塩を含み、かつ塩素含有量の少ない配合油が、優れた清浄性を有する。

【0042】実施例3と実施例4は、基油Aと基油Bよりなる基油成分に対して、金属系清浄剤のアルキルサリシレートカルシウム塩2種以上の配合割合をバランスすることで、実施例3と実施例4は、実施例1と実施例2の配合油の性能を凌駕した高い清浄能力を持つ配合となることがわかる。また実施例1と実施例2とを比べてみると、性能的にはどちらも変わらないほど優れた清浄性を有しているのであるが、硫酸灰分が少ない金属系清浄剤Bのアルキルサリシレートカルシウム塩を含む実施例2の方が有利と言える。硫酸灰分の値は無機物質を主として硫酸塩として重さを測った灰分のことである。潤滑

油組成物中の硫酸灰分値がほぼ同一であるにも関わらず清浄性能に差がでるのは、これは金属系清浄剤Bの中に含まれる有機性物質が高温下で油中に安定して分散し、清浄性能を高めているためと考えられる。以上のことから硫酸灰分値が低いアルキルサリシレートカルシウム塩ほど高温清浄性能に優れていると言える。

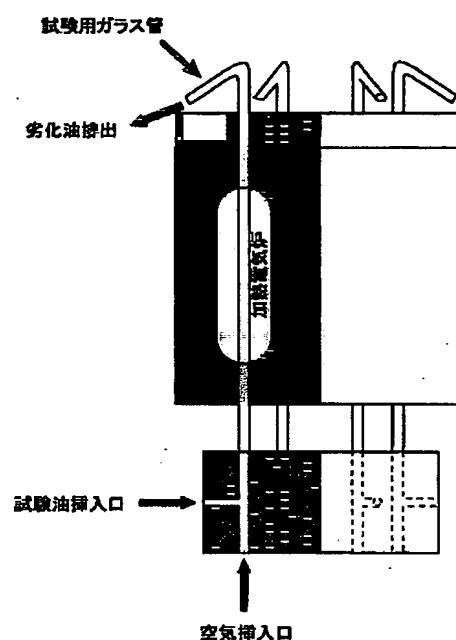
【0043】

【発明の効果】本発明は、組成物中の塩素化合物及び硫黄化合物の含有量を抑制した潤滑油組成物であって、長時間連続運転される条件で、耐熱性、清浄性の性能を大幅に向上させ、かつ環境負荷を低減することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は潤滑油組成物の清浄性の評価に用いたホットチューブ試験機の概略を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
 C 10 N 20:00
 30:00
 30:04
 30:06
 30:08
 40:25

識別記号

F I
 C 10 N 20:00
 30:00
 30:04
 30:06
 30:08
 40:25

(参考)

Z
 Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.